

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-156185

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl. B01J 27/192
B01J 23/88
C07C253/26
C07C255/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-212289

(71)Applicant : CHINA PETRO CHEM CORP
SHANGHAI RES INST OF
PETROLEUM PROCESS

(22)Date of filing : 06.08.1997

(72)Inventor : CHEN SHIN
UU RIANFA

(30)Priority

Priority number : 96 96116453

Priority date : 06.08.1996

Priority country : CN

96 96116455

06.08.1996

96 96116454

06.08.1996

CN

CN

(54) CATALYST FOR AMMOXIDATION OF PROPYLENE TO ACRYLONITRILE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an improved fluidized bed catalyst for ammoxidation of propylene to acrylonitrile.

SOLUTION: This catalyst consists of a catalytic compsn. represented by the formula $AaBbCcDdNaefFefBigMohOx$ and a silica carrier. In the formula, A is K, Rb, Cs, Tl or a mixture of them, B is Mn, Mg, Sr, Ca, Ba, a rare earth metal other than Pr and Nd or a mixture of them, C is P, As, B, Sb, Cr, W, V or a mixture of them, D is Ni and/or Co, Li or Pr, Nd, $0.001 \leq a \leq 2.0$, $0 \leq b \leq 4.5$, $0.01 \leq c \leq 8.0$, $0.01 \leq d \leq 22.0$, $0.01 \leq e \leq 0.7$, $0.01 \leq f \leq 8.0$, $0.01 \leq g \leq 6.0$, $8 \leq h \leq 16$ and (x) is the number of required oxygen atoms.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-156185

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 0 1 J 27/192		B 0 1 J 27/192	Z
23/88		23/88	Z
C 0 7 C 253/26		C 0 7 C 253/26	
255/08		255/08	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0
		審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 11 頁)	

(21) 出願番号 特願平9-212289

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月6日

(31) 優先権主張番号 9 6 1 1 6 4 5 3 0

(32) 優先日 1996年8月6日

(33) 優先権主張国 中国 (CN)

(31) 優先権主張番号 9 6 1 1 6 4 5 5 7

(32) 優先日 1996年8月6日

(33) 優先権主張国 中国 (CN)

(31) 優先権主張番号 9 6 1 1 6 4 5 4 9

(32) 優先日 1996年8月6日

(33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 595165210

中国石油化工▲総▼公司

中華人民共和国北京市朝▲陽▼区恵新▲東
▼街 甲6号, 100029

(71) 出願人 597111800

中国石油化工総公司上海石油化工研究院
中華人民共和国上海市浦東北路1599号

(72) 発明者 チェン シン

中華人民共和国上海市浦東北路1599号

(72) 発明者 ウー リアンファ

中華人民共和国上海市浦東北路1599号

(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54) 【発明の名称】 アクリロニトリルへのプロピレンのアンモ酸化のための触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アクリロニトリルへのプロピレンのアンモ酸化のための改良された流動床触媒を提供する。

【解決手段】 一般式

A_b B_b C_c D_d N a_e F e_f B i_g M o_h O_x

(AはK、R b、C s、T l又はそれらの混合物; BはMn、Mg、S r、C a、B a、希土類金属(但しP rおよびN dを除く)またはそれらの混合物; CはP、A s、B、S b、C r、W、Vまたはそれらの混合物; DはN iおよび(または)C o L i、P r N dを表し; a = 0. 0 0 1 ~ 2. 0、b = 0 ~ 4. 5、c = 0. 0 1 ~ 8. 0、d = 0. 0 1 ~ 2 2. 0、e = 0. 0 1 ~ 0. 7、f = 0. 0 1 ~ 8. 0、g = 0. 0 1 ~ 6. 0、h = 8 ~ 1 6でありそしてxは必要とされる酸素原子の数である。) で表される触媒組成物およびb) シリカ担体より成る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 次の一般式

$A_b B_c C_d Na_e Fe_f Bi_g Mo_h O_x$
 (式中、AはK、Rb、Cs、Tl又はそれらの混合物を表し；BはMn、Mg、Sr、Ca、Ba、希土類金属(但しPrおよびNdを除く)またはそれらの混合物を表し；CはP、As、B、Sb、Cr、W、Vまたはそれらの混合物を表し；そしてDはNiおよび(または)Coそしてさらに場合によりLi、Prおよび(または)Ndを表し；そして $a=0.001\sim2.0$ 、 $b=0\sim4.5$ 、 $c=0.01\sim8.0$ 、 $d=0.01\sim22.0$ 、 $e=0.01\sim0.7$ 、 $f=0.01\sim8.0$ 、 $g=0.01\sim6.0$ 、 $h=8\sim16$ でありそして x =存在する他の元素の原子価要件を満足するのに必要とされる酸素原子の数であり；但し、DはCoとNiとの単純な組み合わせを表さないことを条件とする)により表される触媒組成物およびb) シリカ担体を含む、アクリロニトリルへのプロピレンのアンモ酸化のための触媒。

【請求項2】 $b=0.05\sim2.0$ である、請求項1の触媒。

【請求項3】 DがCoおよび(または)Ni、およびPrおよび(または)Ndを表しそして $d=0.01\sim20.0$ である、請求項1の触媒。

【請求項4】 $d=1.0\sim10.0$ である、請求項3の触媒。

【請求項5】 Coおよび(または)Ni対Prおよび(または)Ndの原子比が $3\sim15:1$ である、請求項4の触媒。

【請求項6】 Coおよび(または)Ni対Prおよび(または)Ndの原子比が $5\sim13:1$ である、請求項5の触媒。

【請求項7】 DがLi、NiおよびCoを表し、 $b=0.01\sim3.0$ でありそして $d=0.01\sim20.0$ である、請求項1の触媒。

【請求項8】 $b=0.5\sim2.0$ でありそして $d=1.0\sim13.0$ である、請求項7の触媒。

【請求項9】 Li対NiおよびCoの原子比が $0.05\sim0.1$ である、請求項8の触媒。

【請求項10】 NiとCoとの間の原子比が $0.1\sim3.0$ である、請求項9の触媒。

【請求項11】 NiとCoとの間の原子比が $0.1\sim1.0$ である、請求項10の触媒。

【請求項12】 DがNiを表しそして $d=0.5\sim9.0$ である、請求項1の触媒。

【請求項13】 シリカ担体の含有量が触媒の合計重量の $30\sim70$ 重量%である、請求項1の触媒。

【請求項14】 シリカ担体の含有量が触媒の合計重量の $40\sim60$ 重量%である、請求項13の触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はアンモ酸化触媒に関し、特にアクリロニトリルへのプロピレンのアンモ酸化のための流動床触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】数十年間にわたって、多成分モリブデン/ビスマス触媒がアクリロニトリルを生成するためのプロピレンのアンモ酸化方法において広く使用されている。そのような方法の効率をさらに増大させるために、多成分Mo/Bi触媒の性能を改良する試みがなされて来た。

【0003】米国特許第4,443,556号はMo-Bi-Fe-Na-Pシステムの触媒を開示している。その特許においてその触媒は大気圧下での固定床において評価され、したがって増大された圧力での流動床において示されるその性能を反映することが出来ない。

【0004】米国特許第4,978,765号は追加の金属元素なしにモリブデン/ビスマス/鉄/アンチモン/ニッケル/アルカリ金属(1種または複数種)を含む触媒を開示している。その触媒は大気圧で評価された。

【0005】米国特許第5,212,137号はCo、Mn、Cr、P、Sb、Te、Na、Ce又はW(但し、ナトリウムは必須元素ではない)から選ばれた任意の元素を有するFe-Bi-Mo-Ni-Mg-Cs-Kシステムの触媒を開示している。さらにその触媒の結果は固定床において得られる。

【0006】しかしながら、今日ではアクリロニトリル製造者は経済的理由のために、新しいプラントを取り付けるよりもむしろ既存のプラントのアクリロニトリルの生産高を上昇させることに一層注意がはられており、したがって増大した圧力下に高いアクリロニトリルの収率を提供することが出来る触媒を必要とする。一方では、そのような触媒は殆どプロピレンのアンモ酸化プラントで使用されている流動床操作のために適当であることが期待される。

【0007】米国特許第5,134,105号は希土類元素およびアルカリ金属から選ばれた任意の元素を有するMo-Bi-Fe-Co-Ni-Crシステムの触媒を開示しているが、しかしながらその明細書を通じて特定の希土類元素およびナトリウムに関して記載がなされてなかった。その触媒は80.2%までのワンスルー(once-through)アクリロニトリル収率を提供する。

【0008】米国特許第5,235,088号はPおよび(または)Sb、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属、希土類金属、Nb、Tl、As、Mg、Zn、Cd、V、B、Ca、Sn、Ge、Mn、Wおよび(または)Teから選ばれた追加の元素を有する、Mo-Bi-Fe-Co-Ni-Crシステムの触媒を開示している。そのような触媒は、80.2%までのワンスルー

アクリロニトリル収率を達成する。

【0009】本発明者への米国特許第5,223,469号は或る種の追加の元素を有するNi-Co-Na-Fe-Bi-Moシステムの触媒を開示している。その触媒は81.9%までのワンスルーアクリロニトリル収率を提供する。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】プロピレンをアンモ酸化してアクリロニトリルを得るために、費用のかかる新しいプラントを取り付けることなしに、既存のプラントを使用してアクリロニトリルの生産高を増大させるために、費用のかからない改良された触媒を開発することが望まれる。

【0011】

【課題を解決するための手段】米国特許第5,223,469号に基づいて、本発明者はさらに検討を行いそして多成分Mo/Bi触媒が、幾種かの特定の金属およびそれとCo及び(または)Niとの組み合わせを導入することにより、増大した圧力下の流動床プロピレンアンモ酸化法に関してさらに改良されることが出来ることを見出し、かくして本発明を完成させた。

【0012】本発明の目的：したがって本発明の目的は、a) 次の一般式

$A_a B_b C_c D_d Na_e Fe_f Bi_g Mo_h O_x$

(式中、AはK、Rb、Cs、Tl又はそれらの混合物を表し；BはMn、Mg、Sr、Ca、Ba、希土類金属(但しPr及びNdを除く)又はそれらの混合物を表し；CはP、As、B、Sb、Cr、W、V又はそれらの混合物を表し；そしてDはNi及び(又は)Coそしてさらに場合によりLi、Pr及び(又は)Ndを表し； $a=0.001\sim2.0$ 、 $b=0\sim4.5$ 、 $c=0.01\sim8.0$ 、 $d=0.01\sim22.0$ 、 $e=0.01\sim0.7$ 、 $f=0.01\sim8.0$ 、 $g=0.01\sim6.0$ 、 $h=8\sim16$ でありそして x =存在する他の元素の原子価要件を満足するのに必要とされる酸素原子の数であり；但し、DはCoとNiとの単純な組み合わせを表さないことを条件とする)により表される触媒組成物、およびb)シリカ担体を含む、増大した圧力下での流動床反応における高い性能を達成する、アクリロニトリルへのプロピレンのアンモ酸化のための流動床触媒を提供することである。

【0013】本発明の詳細な記載：本発明は、a) 次の一般式

$A_a B_b C_c D_d Na_e Fe_f Bi_g Mo_h O_x$

(式中、AはK、Rb、Cs、Tl又はそれらの混合物を表し；BはMn、Mg、Sr、Ca、Ba、希土類金属(但しPrおよびNdを除く)またはそれらの混合物を表し；CはP、As、B、Sb、Cr、W、Vまたはそれらの混合物を表し；そしてDはNiおよび(または)Coそしてさらに場合によりLi、Prおよび(ま

たは)Ndを表し；そして $a=0.001\sim2.0$ 、 $b=0\sim4.5$ 、 $c=0.01\sim8.0$ 、 $d=0.01\sim22.0$ 、 $e=0.01\sim0.7$ 、 $f=0.01\sim8.0$ 、 $g=0.01\sim6.0$ 、 $h=8\sim16$ でありそして x =存在する他の元素の原子価要件を満足するのに必要とされる酸素原子の数であり；但し、DはCoとNiとの単一組み合わせを表さないことを条件とする)により表される触媒組成物およびb)シリカ担体を含む、アクリロニトリルへのプロピレンのアンモ酸化のための流動床触媒を提供する。

【0014】本発明に従う触媒は、触媒組成物とシリカ担体を含む。シリカ担体の含有量は触媒の合計の重量の30~70重量%、そして好ましくは40~60重量%である。

【0015】Aにより表される元素の中で、BおよびCにより表される元素に適用する、1種またはそれ以上の元素が本発明の触媒において存在することが出来る。本発明の目的のために希土類元素はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuを包含する。

【0016】米国特許第5,223,469号において本発明者によって提案された触媒に比較して、本発明の触媒の主要な改良は、とりわけLi、Prおよび(または)NdおよびそれとCoおよび(または)Niとの組み合わせの導入にある。

【0017】本発明の好ましい態様によれば触媒組成物の元素の原子比は次の通りである： $a=0.01\sim1.0$ 、 $b=0.05\sim2.0$ 、 $c=0.4\sim4.0$ 、 $d=0.5\sim20.0$ 、 $e=0.2\sim0.5$ 、 $f=0.4\sim4.0$ 、 $g=0.1\sim4.0$ および $h=12\sim14$ であり、但しDは米国特許第5,223,469号において本発明者によって提案された触媒に関する場合であるCoとNiとの単一組み合わせを表さないことを条件とする。

【0018】本発明の他の好ましい態様によれば、DがNiおよび(または)Co、およびPrおよび(または)Ndを表しそして $d=0.01\sim20.0$ 、好ましくは $1.0\sim10.0$ である触媒が提供される。その触媒において、Coおよび(または)Ni対Prおよび(または)Ndの原子比は3~15:1そして好ましくは5~13:1であるけれども、Co対Niの原子比およびPr対Ndの原子比は臨界的ではない。

【0019】本発明のさらに好ましい態様によれば、DがLi、NiおよびCoを表し、 $b=0.01\sim3.0$ そして好ましくは $0.5\sim2.0$ でありそして $d=0.01\sim20.0$ そして好ましくは $1.0\sim13.0$ である触媒が提供される。Li対NiおよびCoの原子比は $0.005\sim0.1$ でありそしてNi対Coの原子比は $0.1\sim3.0$ そして好ましくは $0.1\sim1.0$ である。上に示された原子比の範囲内で、本触媒は良好な性

10

20

30

40

50

能を示す。

【0020】本発明のなおさらに好ましい状態によれば、DがNiを表しそして $d=0.5\sim9.0$ である触媒が提供される。本発明において、触媒からのCoの不存在はその性能に多くは影響しないことが予想外に見い出される。一方では触媒の性能を減少させることなしに触媒から、高価な元素であるコバルトの排除により触媒の費用を減少させることが出来るので、そのことは有意義な発見である。どんな理論にも束縛されることなしに、Co、Ni、MnおよびMgの、モリブデン酸の中

でモリブデン酸コバルトがプロピレンのアンモ酸化方法において最も高い活性を示し、したがって二酸化炭素の形成を優先し、それ故に触媒からのコバルトが存在しないとアクリロニトリルへの選択率の増大に導くことが本発明者の発見に基づいて信じられる。

【0021】本発明により提供される触媒は増大した圧力下でさえ流動床プロピレンアンモ酸化方法において、高いワンスルー (once-through) アクリロニトリル収率を達成し、したがって追加の装置の費用をかけることなしに既存のアクリロニトリルプラントの生産高の増大を可能にする。

【0022】本発明の触媒は同じ種類の触媒を造るための任意の慣用の方法により、例えば水中で種々の成分を共沈殿させることによりあるいは別法として水中で触媒成分を担体と混合し、次に噴霧乾燥しそして力焼することにより造られることが出来る。

【0023】Aにより表される元素を触媒中に導入するために力焼の際、対応する酸化物を生ずることが出来る硝酸塩、水酸化物およびその塩を使用することが出来る。Bにより表される元素を触媒中に導入するために、その酸化物あるいは力焼の際その酸化物を生成することが出来るその塩を使用することが出来る。

【0024】触媒中にP、AsまたはBを導入するために、その酸又はそのアンモニウム塩を使用することが好ましい。Crについて、三酸化クロム、硝酸クロム又はその混合物を使用することが好ましい。アンチモンについて Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 またはハロゲン化アンチモン、および酸化アンチモンに加水分解することが出来るアンチモンゾルを使用することが好ましい。タングステンについて酸化タングステン又はタングステン酸アンモニウムを使用することが出来そしてバナジウムについて、メタバナジン酸アンモニウムを使用することが出来る。

【0025】ナトリウムを触媒中に導入するために、硝酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、珪酸ナトリウム、あるいは分解して Na_2O を生成することが出来る任意の他の化合物を使用することが出来る。Ni、Co、Pr、Nd、FeおよびBiを触媒中に導入するために、それらの酸化物あるいは分解してそれらの酸化物を提供することが出来るそれらの塩を使用することが出来そし

て塩は水溶性硝酸塩が好ましい。

【0026】Moを導入するために、酸化モリブデンまたはモリブデン酸アンモニウムを使用することが出来る。シリカ担体としてシリカゾル、例えば40重量%のシリカ含有量を有する、 NH_3 -安定化Na不含有シリカゾルが用いられるのが好ましい。触媒の製造を容易にするために、ナトリウム成分を NH_3 -安定化シリカゾル中に予め加えるのが、ときには望ましいが、しかしながらシリカ含有量が40重量%である場合、触媒のナトリウム含有量は1000ppm未満であるのが好ましい。

【0027】触媒を造るために、最初に種々の触媒成分、支持体および水を混合してスラリーを形成し、50~120℃の温度で少なくとも10分間スラリーを加熱処理し、次にそれを噴霧乾燥して球状粒子を生成しそして最後にその粒子を力焼して触媒を提供することが出来る。噴霧乾燥操作について、圧力ノズル、二重流噴霧乾燥器または遠心式回転ディスクを使用することが出来そして良好な粒子寸法分布範囲を得るために、遠心式回転ディスクを使用することが好ましい。

【0028】触媒の力焼は2段階で達成される。最初に、0.5~2時間200~400℃の温度で触媒が加熱されて種々の元素の塩を分解し、次に450~800℃、好ましくは500~650℃の温度に加熱されて触媒を力焼する。その二段階は、その時間中に触媒上に空気流を通過させながら、別々に行われるかまたは連続的に行われることが出来る。

【0029】本触媒を使用する、アクリロニトリルへの流動床プロピレンアンモ酸化方法は従来用いられているのと同じである方法パラメーターを用いて行われることが出来る。即ちそれは、本発明の流動床触媒を装填した反応器にプロピレン、アンモニアおよび酸素を供給することによって行われることが出来る。飽和炭化水素は反応に殆ど影響しないけれども、経済的観点から供給材料におけるプロピレン含有量は少なくとも85モル%が好ましい。アンモニア源として肥料級の液体アンモニアを使用するのが好ましい。酸素源として純粋な酸素または酸素富化空気を使用することが出来そして経済的理由で酸素源として空気を好ましく使用することが出来る。

【0030】供給ガス中の酸素対プロピレンのモル比は、0.8:1~10:1、好ましくは1.0:1~3:1の範囲で変化させることが出来る。空気対プロピレンの実際のモル比は8:1~10:1が好ましい。そのような低い比は本発明の触媒の利点を構成する。勿論、所望ならば、反応に有害な作用を及ぼすことなしにその比は11:1に上昇させることが出来る。しかしながら、安全に対する考慮から、反応ガス中の酸素の容量割合は7%より多くなく、好ましくは4%より多くない。

【0031】本発明の触媒が流動床反応器において用い

られるとき、反応温度は420～490℃の範囲、好ましくは440～460℃の範囲でありそして圧力は、通常、0.01～0.2Mpa、好ましくは0.04～0.2Mpaの範囲にある。

【0032】時間当たり触媒の単位重量当たりのプロピレン供給物の重量(WWH)は0.04～0.20の範囲、好ましくは0.05～0.10の範囲にある。WWHの定義はWWH=プロピレン供給物の重量/触媒の重量・時間である。

【0033】本発明の触媒を用いるアクリロニトリルを造るための、生成物回収および精製技術は慣用技術と同じである。流動床反応器からの流出液中の未反応アンモ

転換プロピレンのモル

$$\text{プロピレン転換率(\%)} = \frac{\text{生成アクリロニトリルのモル}}{\text{供給プロピレンのモル}} \times 100$$

【数2】

$$\text{アクリロニトリル選択率(\%)} = \frac{\text{生成アクリロニトリルのモル}}{\text{転換プロピレンのモル}} \times 100$$

【数3】

$$\text{ワンススルーアクリロニトリル収率(\%)} = \frac{\text{生成アクリロニトリルのモル}}{\text{供給プロピレンのモル}} \times 100$$

【0035】例1：材料(I)は20重量%硝酸カリウム溶液の9.0g、20重量%硝酸ルビジウム溶液の17.0g、20重量%硝酸セシウム溶液の7.0gおよび20重量%硝酸ナトリウムの18.5gを混合することにより造られた。

【0036】材料(II)は5重量%アンモニア水の100ml中にタングステン酸アンモニウムの19.7gを溶解し、次に50～95℃の範囲の温度の熱水の300ml中のモリブデン酸アンモニウムの374.7gの溶液と混合することにより造られた。

【0037】材料(III)は硝酸ビスマスの78.1g、硝酸マンガンの51.9g、硝酸鉄の149.3g、硝酸コバルトの63.9g、硝酸ニッケルの215.0g、硝酸クロムの4.4gおよび硝酸プラセオジムの23.9gの混合物を水の70ml中に加熱により溶解することにより造られた。

【0038】材料(I)を、40重量%のアンモニア安定化ナトリウム不含有シリカゾルの1250gと混合し、それに85重量%磷酸の4.2g、材料(II)および材料(III)をかき混ぜながら加えた。完全にかき混ぜた後、ペーストが形成され、それを慣用の方法に従って噴霧乾燥して微細球を得、次に、89mmの内径および1700mmの長さ(φ89x170mm)を有する

ニアは中和塔中で除去され、すべての有機成分は吸収塔で水により吸収される。吸収された液体からシアン化水素および水を除去するために抽出蒸留が使用されて高い純度のアクリロニトリル生成物を得る。

【0034】

【発明の実施の形態】

【実施例】本発明は実施例に関連して一層詳細にさらに記載され、実施例において、プロピレン転換率、アクリロニトリル選択率およびワンススルー(once-through)アクリロニトリル収率は以下の通りに定義される。

【数1】

転換プロピレンのモル

$$\text{プロピレン転換率(\%)} = \frac{\text{生成アクリロニトリルのモル}}{\text{供給プロピレンのモル}} \times 100$$

生成アクリロニトリルのモル

$$\text{アクリロニトリル選択率(\%)} = \frac{\text{生成アクリロニトリルのモル}}{\text{転換プロピレンのモル}} \times 100$$

転換プロピレンのモル

生成アクリロニトリルのモル

$$\text{ワンススルーアクリロニトリル収率(\%)} = \frac{\text{生成アクリロニトリルのモル}}{\text{供給プロピレンのモル}} \times 100$$

供給プロピレンのモル

回転オープン中で1時間、670℃で力焼した。造られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{14.5} W_{0.5} Bi_{1.1} Fe_{2.5} Co_{1.5} Ni_{5.0} Mn_{1.0} Cr_{0.3} P_{0.25}
Na_{0.3} K_{0.1} Rb_{0.1} Cs_{0.05} Pr_{1.0} + 50% SiO₂

【0039】その触媒は38mmの内径を有する流動床反応器において評価された。反応温度は435℃であり、圧力は0.08Mpaであり、プロピレン：アンモニア：空気のモル比は1：1.2：9.8でありそしてWWHは0.045であった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=98.5%；アクリロニトリル選択率=83.7%；ワンススルーアクリロニトリル収率=82.4%

上記比でのプロピレンの供給速度が245ml/分であったとき、生成したアクリロニトリルの量は、(245/22.4)×0.824×53=477.7mg/分であった。他の操作パラメーターを変化させずに原料材料のモル比をプロピレン：アンモニア：空気=1：1.5：10.5に変化させたとき、評価結果は次の通りであった：プロピレン転換率=98.8%；アクリロニトリル選択率=82.1%；ワンススルーアクリロニトリル収率=81.1%

この比でのプロピレンの供給速度が219ml/分であったとき、生成したアクリロニトリルの量は、 $(219/22.4) \times 0.811 \times 53 = 420.2 \text{ mg/分}$ であった。

【0040】例 2：触媒は例1において記載された方法により造られた。材料(I)は17.0gの硝酸ルビジウム、14.5gの硝酸カリウム、13.0gの硝酸サマリウムおよび19.0gの硝酸ナトリウムを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0041】材料(II)は5重量%アンモニア水の300ml中のタングステン酸アンモニウムの40.2gの溶液を、50~95℃の範囲の温度の熱水の350ml中のモリブデン酸アンモニウムの355.4gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの72.3g、硝酸鉄の109.5g、硝酸マンガンの63.4g、硝酸コバルトの130.2g、硝酸ニッケルの153.3g、硝酸クロムの6.0g、硝酸プラセオジムの9.8g、硝酸ネオジムの14.9gおよび水の100mlを混合することにより造られた。

【0042】例1において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1000gおよび85重量%燐酸の4.3gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{13.5} W_{1.0} Bi_{1.0} Fe_{1.8} Co_{3.0} Ni_{3.5} Mn_{1.2} Cr_{0.4} Po_{2.5}

Rb_{0.1} Cs_{0.1} Sm_{0.1} Na_{0.3} Pr_{0.4} Nd_{0.6} + 40% SiO₂

【0043】触媒活性についての評価方法は例1の方法と同じであった。操作パラメーターは、プロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.2：9.4であった以外は例1のパラメーターとまた同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=98.5%；アクリロニトリル選択率=84.9%；ワンススルーアクリロニトリル収率=83.6%。

【0044】例 3：触媒は例1において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸カリウムの9.9g、硝酸セシウムの8.0g、硝酸第一タリウムの22.0g、硝酸サマリウムの29.0gおよび硝酸ナトリウムの21.0gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0045】材料(II)は5重量%アンモニア水の50ml中のタングステン酸アンモニウムの26.9gの溶液を、50~95℃の範囲の温度の熱水の300ml中のモリブデン酸アンモニウムの346.4gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの64.5g、硝酸鉄の149.3g、硝酸コバルトの193.6g、硝酸ニッケルの112.4g、硝酸マンガンの58.9g、硝酸クロムの6.7g、硝酸プラセオジムの13.6gおよび水の70mlを混合す

ることにより造られた。

【0046】例1において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250gおよび85重量%燐酸の2.9gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{11.8} W_{0.6} Bi_{0.8} Fe_{2.2} Co_{4.0} Ni_{2.3} Mn_{1.0} Cr_{0.4} Po_{1.5}

Na_{0.3} K_{0.1} Cs_{0.05} Tl_{0.1} Sm_{0.2} Pr_{0.5} + 50% SiO₂

【0047】触媒活性についての評価方法は例1の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1：8.9であった以外は例1のパラメーターと同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=97.4%；アクリロニトリル選択率=83.1%；ワンススルーアクリロニトリル収率=80.9%

【0048】例 4：触媒は例1において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸セシウムの9.0g、硝酸サマリウムの15.5g、硝酸第一タリウムの24.0gおよび硝酸ナトリウムの23.0gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0049】材料(II)は5重量%アンモニア水の100ml中のタングステン酸アンモニウムの24.4gの溶液を、50~95℃の範囲の温度の熱水の300ml中のモリブデン酸アンモニウムの366.4gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの78.8g、硝酸鉄の132.6g、硝酸マンガンの76.7g、硝酸マグネシウムの92.6g、硝酸コバルトの105.1g、硝酸ニッケルの122.0g、硝酸クロムの7.3g、硝酸ネオジムの15.0gおよび水の70mlを混合することにより造られた。

【0050】例1において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{11.5} W_{0.5} Bi_{0.9} Fe_{1.8} Co_{2.0} Mg_{2.0} Ni_{2.3} Mn_{1.2} Cr_{0.4}

Cs_{0.05} Sm_{0.1} Tl_{0.1} Na_{0.3} Nd_{0.5} + 50% SiO₂

【0051】触媒活性の評価方法は例1の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.15：9.5であった以外は例1のパラメーターと同じであった。結果は次のとおりであった：プロピレン転換率=96.7%；アクリロニトリル選択率=82.8%；ワンススルーアクリロニトリル収率=80.1%

【0052】例 5：触媒は例1に記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸ナトリウムの20.5g、硝酸カリウムの19.8gおよび硝酸セシウムの

8. 0 gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0053】材料(II)は50～95℃の範囲の温度の熱水の300ml中にメタバナジン酸アンモニウムの11.2gおよびモリブデン酸アンモニウムの348.9gを溶解することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの77.3g、硝酸鉄の130.1g、硝酸ニッケルの234.1g、硝酸ストロンチウムの67.1g、硝酸マンガンの56.5g、硝酸クロムの4.8g、硝酸プラセオジムの13.0g、硝酸ネオジムの26.6gおよび水の100mlを混合することにより造られた。

【0054】例1において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{12.4} V_{0.6} Bi_{1.0} Fe_{2.0} Sr_{2.0} Ni_{5.0} Mn_{1.0} Cr_{0.3} Na_{0.3}

K_{0.2} Cs_{0.05} Pr_{0.5} Nd_{0.5} + 50% SiO₂

【0055】触媒の評価方法は例1の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.1：9.4であった以外は例1のパラメーターと同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=97.8%；アクリロニトリル選択率=82.8%；ワンススルーアクリロニトリル収率=81.0%

【0056】例6：触媒は例1において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸ナトリウムの21.5g、硝酸カリウムの9.9g、硝酸ルビジウムの19.5g、硝酸セシウムの8.0gおよび硝酸サマリウムの14.5gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0057】材料(II)は硝酸ビスマスの81.9g、硝酸鉄の124.0g、硝酸カルシウムの14.2g、硝酸コバルトの245.5g、硝酸ニッケルの98.6g、硝酸マンガンの89.7g、硝酸クロムの5.1g、硝酸プラセオジムの11.0gおよび水の80mlを混合することにより造られた。材料(III)は50～95℃の範囲の温度の熱い5重量%アンモニア水の300ml中にモリブデン酸アンモニウムの312.8g、タングステン酸アンモニウムの54.6gおよびメタバナジン酸アンモニウムの5.9gを溶解することにより造られた。

【0058】例1において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{10.5} W_{1.2} V_{0.3} Bi_{1.0} Fe_{1.8} Ca_{1.5} Co_{5.0} Mn_{1.5} Cr_{0.3}

Na_{0.3} K_{0.1} Rb_{0.1} Cs_{0.05} Sm_{0.1} Pr_{0.4} + 5

0% SiO₂

【0059】触媒活性の評価方法は例1の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.15：9.1であった以外は例1のパラメーターと同じであった。結果は次のとおりであった：プロピレン転換率=97.2%；アクリロニトリル選択率=83.7%；ワンススルーアクリロニトリル収率=81.4%

【0060】例7：材料(I)は硝酸カリウムの10.8g、硝酸ルビジウムの62.0g、硝酸セシウムの8.5g、硝酸ナトリウムの23.0gおよび硝酸リチウムの3.0gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。材料(II)は5重量%アンモニア水の100ml中にタングステン酸アンモニウムの58.4gを溶解し、次に50～95℃の範囲の温度の熱水の300ml中のモリブデン酸アンモニウムの343.7gの溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの70.0g、硝酸マンガンの63.9g、硝酸鉄の132.4g、硝酸コバルトの183.6g、硝酸ニッケルの148.3gおよび硝酸クロムの7.3gを水の70ml中に加熱により溶解することにより造られた。

【0061】材料(I)を40重量%アンモニア安定化ナトリウム不含有シリカゾルの1250gと混合し、それに85重量%燐酸の5.1g、材料(II)および材料(III)を、かき混ぜながら加えた。完全にかき混ぜた後に、ペーストが形成され、これを慣用方法にしたがって噴霧乾燥して微細球を得、次に89mmの内径および1700mmの長さ(φ89×1700mm)を有する回転オープン中で1時間、670℃で力焼した。造られた触媒は次のとおりの組成を有した：

Mo_{10.8} W_{1.2} Bi_{0.8} Fe_{1.8} Co_{3.5} Ni_{2.8} Mn_{1.0} Cr_{0.4} Po_{0.25}

Na_{0.3} Li_{0.05} K_{0.1} Rb_{0.3} Cs_{0.05} + 50% SiO₂

【0062】触媒は38mmの内径を有する流動床反応器において評価された。反応温度は435℃であり、圧力は0.08Mpaであり、プロピレン：アンモニア：空気のモル比は1：1.2：9.2でありそしてWWHは0.045であった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=96.2%；アクリロニトリル選択率=85.5%；ワンススルーアクリロニトリル収率=82.2%

【0063】上記比でのプロピレン供給速度が245ml/分であったとき、生成したアクリロニトリルの量は、(245/22.4)×0.822×53=476.5mg/分であった。

【0064】他の操作パラメーターを変化させずに、原料材料のモル比をプロピレン：アンモニア：空気=1：1.5：10.5に変化させたとき、評価結果は次の通

りであった：プロピレン転換率=97.8；アクリロニトリル選択率=83.1%；ワンスルーアクリロニトリル収率=81.3%

【0065】この比でのプロピレンの供給速度が219 ml/分であったとき、生成したアクリロニトリルの量は、 $(219/22.4) \times 0.813 \times 53 = 420.9$ mg/分であった。

【0066】例8：触媒は例7において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸ルビジウムの9.0 g、硝酸セシウムの12.0 g、硝酸サマリウムの6.5 g、硝酸ナトリウムの19.5 gおよび硝酸リチウムの16.0 gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0067】材料(II)は、5重量%アンモニア水の300 ml中のタングステン酸アンモニウムの20.9 gの溶液を、50~95℃の範囲の温度の熱水の350 ml中のモリブデン酸アンモニウムの388.2 gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの90.1 g、硝酸鉄の113.8 g、硝酸マンガンの54.9 g、硝酸コバルトの180.3 g、硝酸ストロンチウムの42.4 g、硝酸ニッケルの45.5 g、硝酸クロムの4.7 gおよび水の100 mlを混合することにより造られた。

【0068】例7において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1000 gおよび85重量%磷酸の8.8 gと混合し、成形しそしてカ焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{14.2} W_{0.5} Bi_{1.2} Fe_{1.8} Sr_{1.3} Co_{4.0} Ni_{1.0} Mn_{1.0} Cr_{0.3}
Po_{0.5} Rb_{0.05} Cs_{0.1} Sm_{0.05} Na_{0.3} Li_{0.3} + 40% SiO₂

【0069】触媒活性についての評価方法は例7の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.2：9.4であった以外は例7のパラメーターとまた同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=98.5%；アクリロニトリル選択率=85.0%；ワンスルーアクリロニトリル収率=83.7%

【0070】例9：触媒は例7において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸カリウムの11.0 g、硝酸リチウムの27.0 g、硝酸第一タリウムの10.5 gおよび硝酸ナトリウムの20.0 gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0071】材料(II)は5重量%アンモニア水の50 ml中のタングステン酸アンモニウムの42.5 gおよびメタバナジン酸アンモニウムの3.7 gの溶液を、50~95℃の範囲の温度の熱水の300 ml中のモリブデン酸アンモニウムの356.0 gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの

76.4 g、硝酸鉄の160.8 g、硝酸コバルトの91.7 g、硝酸ニッケルの162.0 g、硝酸カルシウムの8.8 g、硝酸マンガンの83.7 g、硝酸クロムの6.4 gおよび水の70 mlを混合することにより造られた。

【0072】例7において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250 g、85重量%磷酸の2.7 gおよび10 mlの水中のホウ酸の9.7 gの溶液と混合し、成形しそしてカ焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{12.8} W_{1.0} V_{0.2} Bi_{1.0} Fe_{2.5} Ca_{1.0} Ni_{3.5} Co_{2.0} Mn_{1.5}
Cr_{0.4} Po_{0.15} B_{1.0} Na_{0.3} Li_{0.5} Tl_{0.05} + 50% SiO₂

【0073】触媒活性についての評価方法は例7の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.8：9であった以外は例7のパラメーターと同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=96.8%；アクリロニトリル選択率=83.9%；ワンスルーアクリロニトリル収率=81.2%

【0074】例10：触媒は例7において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸セシウムの8.5 g、硝酸サマリウムの15.0 g、硝酸第一タリウムの23.5 g、硝酸ナトリウムの22.5 gおよび硝酸リチウムの18.0 gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0075】材料(II)は、5重量%アンモニア水の100 ml中のタングステン酸アンモニウムの93.9 gおよびメタバナジン酸アンモニウムの10.2 gの溶液を、50~95℃の範囲の温度の熱水の300 ml中のモリブデン酸アンモニウムの291.8 gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの84.4 g、硝酸鉄の142.0 g、硝酸マンガンの61.6 g、硝酸マグネシウムの44.6 g、硝酸コバルトの202.5 g、硝酸ニッケルの102.2 g、硝酸クロムの3.6 gおよび水の70 mlを混合することにより造られた。

【0076】例7において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250 gと混合し、成形しそしてカ焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{9.5} W_{2.0} V_{0.5} Bi_{1.0} Fe_{2.0} Mg_{1.0} Co_{4.0} Ni_{2.0} Mn_{1.0}
Cr_{0.2} Cs_{0.05} Sm_{0.1} Tl_{0.1} Na_{0.3} Li_{0.3} + 50% SiO₂

【0077】触媒活性についての評価方法は例7の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.15：9.5であった以外は例7のパラメーターと同じであった。結果は次の

通りであった：プロピレン転換率=97.1%；アクリロニトリル選択率=83.3%；ワンスルーアクリロニトリル収率=80.9%

【0078】例 11：触媒は例7において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸ナトリウムの21.5g、硝酸カリウムの20.7g、硝酸セシウムの16.5g、硝酸ルビジウムの14.5gおよび硝酸リチウムの8.5gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0079】材料(II)は50~95℃の範囲の温度の熱水の300ml中にタングステン酸アンモニウムの9.1gおよびモリブデン酸アンモニウムの379.6gを溶解することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの73.3g、硝酸鉄の123.4g、硝酸第一セリウムの109.4g、硝酸コバルトの171.1g、硝酸マンガンの29.8g、硝酸クロムの5.1g、硝酸ニッケルの98.7gおよび水の100mlを混合することにより造られた。

【0080】例7において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{12.8} W_{0.2} Bi_{0.9} Fe_{1.8} Ce_{1.5} Co_{3.5} Ni_{2.0} Mn_{0.5} Cr_{0.3}
Na_{0.3} Li_{0.15} K_{0.2} Cs_{0.1} Rb_{0.15} + 50% SiO₂

【0081】触媒評価方法は例1の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.1：9.4であった以外は例7のパラメーターとまた同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=97.8%；アクリロニトリル選択率=82.2%；ワンスルーアクリロニトリル収率=80.4%

【0082】例 12：触媒は例7において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸ナトリウムの21.5g、硝酸カリウムの10.8g、硝酸サマリウムの14.5g、硝酸セシウムの5.0g、硝酸リチウムの11.5gおよび硝酸第一タリウムの11.5gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0083】材料(II)は硝酸ビスマスの82.1g、硝酸鉄の138.2g、硝酸ランタンの93.1g、硝酸コバルトの147.8g、硝酸ニッケルの149.2g、硝酸マンガンの60.0g、硝酸クロムの13.7gおよび水の80mlを混合することにより造られた。材料(III)は50~95℃の範囲の温度の熱い5重量%アンモニア水の300ml中にモリブデン酸アンモニウムの298.9gおよびタングステン酸アンモニウムの54.8gを溶解することにより造られた。

【0084】例7において記載された方法に従って、上

記材料を40重量%シリカゾルの1250gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{10.0} W_{1.2} Cr_{0.8} Bi_{1.0} Fe_{2.0} La_{1.5} Co_{3.0} Ni_{3.0} Mn_{1.0}
Na_{0.3} Li_{0.2} K_{0.1} Cs_{0.03} Tl_{0.05} Sm_{0.1} + 50% SiO₂

【0085】触媒活性についての評価方法は例7の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.15：9.1であった以外は例7のパラメーターとまた同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=97.6%；アクリロニトリル選択率=84.4%；ワンスルーアクリロニトリル収率=82.4%

【0086】例 13：材料(I)は硝酸カリウムの11.1g、硝酸ルビジウムの10.50g、硝酸セシウムの8.8gおよび硝酸ナトリウムの23.0gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。材料(II)は、5重量%アンモニア水の100ml中にタングステン酸アンモニウムの39.3gを溶解し、次に、50~95℃の温度の熱水の300ml中のモリブデン酸アンモニウムの359.9gの溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの88.3g、硝酸マンガンの129.0g、硝酸鉄の126.3g、硝酸ニッケルの283.4gおよび硝酸クロムの7.4gを、水の70ml中に加熱により溶解することにより造られた。

【0087】材料(I)を、40重量%のアンモニア安定化ナトリウム不含有シリカゾルの1250gと混合し、それに85重量%リン酸の3.1g、材料(II)および材料(III)をかき混ぜながら加えた。完全にかき混ぜた後に、ペーストが形成され、それを慣用方法にしたがって噴霧乾燥して微細球を得、次に89mmの内径および1700mmの長さ(φ89x1700mm)を有する回転オープン中で1時間670℃で力焼した。造られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{11.2} W_{0.8} Bi_{1.0} Fe_{1.7} Ni_{5.3} Mn_{2.0} Cr_{0.4} Po_{0.15} Na_{0.3}
K_{0.1} Rb_{0.1} Cs_{0.05} + 50% SiO₂

【0088】触媒は38mmの内径を有する流動床反応器において評価された。反応温度は435℃であり、圧力は0.08Mpaであり、プロピレン：アンモニア：空気のモル比は1：1.2：9.2でありそしてWWHは0.045であった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=96.2%；アクリロニトリル選択率=84.4%；ワンスルーアクリロニトリル収率=81.2%

【0089】上記比でのプロピレンの供給速度が245ml/分であったとき、生成したアクリロニトリルの量は、(245/22.4)×0.812×53=47

0.7mg/分であった。

【0090】他の操作パラメーターを変化させずに、原料材料のモル比をプロピレン：アンモニア：空気＝1：1.5：10.5に変化させたとき、評価結果は次の通りであった：プロピレン転換率＝97.8%；アクリロニトリル選択率＝82.1%；ワンスルーアクリロニトリル収率＝80.3%

この比でのプロピレンの供給速度が219ml/分であったとき、生成したアクリロニトリルの量は、 $(219/22.4) \times 0.803 \times 53 = 415.7\text{mg/分}$ であった。

【0091】例14：触媒は例13において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸ルビジウムの9.5g、硝酸セシウムの15.5g、硝酸サマリウムの14.0gおよび硝酸ナトリウムの20.5gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。材料(II)は5重量%アンモニア水の300ml中のタングステン酸アンモニウムの21.7gの溶液を、50～95℃の範囲の温度の熱水の350ml中のモリブデン酸アンモニウムの398.3gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの70.4g、硝酸鉄の131.5g、硝酸マンガンの131.3g、硝酸ニッケルの236.7g、硝酸クロムの6.5gおよび水の100mlを混合することにより造られた。

【0092】例13に記載された方法に従って上記材料を40重量%シリカゾルの1000gおよび85重量%燐酸の4.6gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{14.0} W_{0.5} Bi_{0.9} Fe_{2.0} Ni_{5.0} Mn_{2.3} Cr_{0.4} Po_{0.25} Rb_{0.1}
Cs_{0.1} Sm_{0.1} Na_{0.3} + 40% SiO₂

【0093】触媒についての評価方法は例13の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.2：9.4であった以外は例13のパラメーターと同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率＝98.5%；アクリロニトリル選択率＝84.0%；ワンスルーアクリロニトリル収率＝82.7%

【0094】例15：触媒は例13において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸カリウムの10.8g、硝酸セシウムの8.5g、硝酸第一タリウムの23.5gおよび硝酸ナトリウムの22.5gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0095】材料(II)は5重量%アンモニア水の50ml中のタングステン酸アンモニウムの28.4gの溶液を、50～95℃の範囲の温度の熱水の300ml中のモリブデン酸アンモニウムの365.0gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビ

スマスの59.5g、硝酸鉄の128.7g、硝酸ニッケルの334.6g、硝酸マンガンの62.1g、硝酸クロムの7.1gおよび水の70mlを混合することにより造られた。

【0096】例13に記載された方法に従って上記材料を40重量%シリカゾルの1250g、85重量%燐酸の3.0gおよび水の10ml中のホウ酸の1.1gの溶液と混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{11.8} W_{0.6} Bi_{0.7} Fe_{1.8} Ni_{6.5} Mn_{1.0} Cr_{0.4} Po_{0.15} B_{0.1}
Na_{0.3} K_{0.1} Cs_{0.05} Tl_{0.1} + 50% SiO₂

【0097】触媒活性についての評価方法は例13の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1：8.9であった以外は例13のパラメーターとまた同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率＝96.1%；アクリロニトリル選択率＝83.7%；ワンスルーアクリロニトリル収率＝80.4%

【0098】例16：触媒は例13において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸セシウムの8.0g、硝酸サマリウムの14.5g、硝酸第一タリウムの22.0gおよび硝酸ナトリウムの21.5gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0099】材料(II)は5重量%アンモニア水の100ml中のタングステン酸アンモニウムの27.0gの溶液を、50～95℃の範囲の温度の熱水の300ml中のモリブデン酸アンモニウムの368.1gの他の溶液と混合することにより造られた。材料(III)は硝酸ビスマスの80.9g、硝酸鉄の136.2g、硝酸マンガンの47.3g、硝酸ニッケルの352.8g、硝酸クロムの6.7gおよび水の70mlを混合することにより造られた。

【0100】例13において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250gおよび85重量%燐酸の4.8gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{12.5} W_{0.6} Bi_{1.0} Fe_{2.0} Ni_{7.2} Mn_{0.8} Cr_{0.4} Po_{0.25} Cs_{0.05}
Sm_{0.1} Tl_{0.1} Na_{0.3} + 50% SiO₂

【0101】触媒活性についての評価方法は例13の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.15：9.5であった以外は例13のパラメーターとまた同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率＝95.5%；アクリロニトリル選択率＝83.1%；ワンスルーアクリロニトリル収率＝79.4%

【0102】例17：触媒は例13において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸ナトリウムの

19.5 g、硝酸カリウムの18.9 gおよび硝酸セシウムの7.5 gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0103】材料(II)は50~95℃の範囲の温度の熱水の300ml中にメタバナジン酸アンモニウムの3.6 gおよびモリブデン酸アンモニウムの382.7 g及びタングステン酸アンモニウムの16.5 gを溶解することにより造られた。材料(III)は、硝酸ビスマ

スの81.5 g、硝酸鉄の124.6 g、硝酸ストロンチウムの80.4 g、硝酸ニッケルの201.8 g、硝酸クロムの4.6 g、硝酸タリウムの8.1 gおよび水の100mlを混合することにより造られた。

【0104】例13において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250 gおよびホウ酸の14.1 gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{14.2} V_{0.2} W_{0.4} Bi_{1.1} Fe_{2.0} Sr_{2.5} Ni

4.5 Cr_{0.3} Na_{0.3}

K_{0.2} Tl_{0.2} Cs_{0.05} Bi_{1.5} +50%SiO₂

【0105】触媒評価方法は例13の方法と同じであった。操作パラメーターは、プロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.1：9.4であった以外は例13のパラメーターとまた同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=97.8%；アクリロニトリル選択率=81.5%；ワンススルーアクリロニトリル収率=79.7%

【0106】例18：触媒は例13において記載された方法により造られた。材料(I)は硝酸ナトリウムの

20.5 g、硝酸カリウムの9.9 g、硝酸ルビジウムの18.5 gおよび硝酸セシウムの8.0 gを、それぞれ含む一連の20重量%溶液を混合することにより造られた。

【0107】材料(II)は硝酸ビスマスの78.3 g、硝酸鉄の131.7 g、硝酸ランタンの88.6 g、硝酸ニッケルの237.0 g、硝酸マンガンの85.7 g、硝酸クロムの4.9 gおよび水の80mlを混合することにより造られた。材料(III)は50~95℃の範囲の温度の熱い5重量%アンモニア水の300ml中にモリブデン酸アンモニウムの327.5 g、タングステン酸アンモニウムの52.2 gおよびメタバナジン酸アンモニウムの5.7 gを溶解することにより造られた。

【0108】例13において記載された方法に従って、上記材料を40重量%シリカゾルの1250 gと混合し、成形しそして力焼した後に、得られた触媒は次の通りの組成を有した：

Mo_{11.5} W_{1.2} V_{0.3} Bi_{1.0} Fe_{2.0} La_{1.5} Ni

5.0 Mn_{1.5} Cr_{0.3}

Na_{0.3} K_{0.1} Rb_{0.1} Cs_{0.05} +50%SiO₂

【0109】触媒活性についての評価方法は例13の方法と同じであった。操作パラメーターはプロピレン：アンモニア：空気のモル比が1：1.15：9.1であった以外は例13のパラメーターと同じであった。結果は次の通りであった：プロピレン転換率=94.5%；アクリロニトリル選択率=85.0%；ワンススルーアクリロニトリル収率=80.3%